

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/17716 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/80**
// (A01N 43/80, 47;44), 43;40), 35;08), 35;02), 33;02),
31;08)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05939

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2001 (23.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 42 894.0 31. August 2000 (31.08.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **THOR GMBH [DE/DE]**; Landwehrstrasse 1, 67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]**; Christian-Eberle-Strasse 2a, 67346 Speyer (DE). **BAUM, Rüdiger [DE/DE]**; Goethestrasse 29, 68753 Waghäusel (DE). **SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]**; Draisstrasse 35b, 67346 Speyer (DE). **WUNDER, Thomas [DE/DE]**; Langenschemelstrasse 76, 67435 Neustadt/Weinstrasse (DE).

(74) Anwälte: **DIEHL, Hermann, O., Th.** usw.; Augustenstrasse 46, 80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNERGETIC BIOCIDAL COMPOSITION COMPRISING 2-METHYLISOTHIAZOLINE-3-ON

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG MIT 2-METHYLISOTHIAZOLIN-3-ON

WO 02/17716 A1

(57) Abstract: The invention relates to a biocidal composition which can be added to materials which can be attacked by harmful micro-organisms. The composition comprises 2-methylisothiazoline-3-on as biocidal active ingredient and at least one other biocidal active ingredient. The biocidal composition is characterised in that the composition contains formaldehyde or a formaldehyde-depot material, 2-brom-2-nitro-1, 3 propandiol, polyhexamethylene biguanide, o-phenylphenol, pyrithione, n-butyl-1, 2-benzisothiazoline-3-on, n-hydroxymethyl-1, 2-benzisothiazoline-3-on or benzalkonium chloride as said other biocidal active ingredient.

(57) Zusammenfassung: Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff. Die Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff Formaldehyd oder einen Formaldehyd-Depotstoff, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, Polyhexamethylenbiguanid, o-phenylphenol, Pyrithion, N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-on, N-Hydroxymethyl-1,2-benzisothiazolin-3-on oder Benzalkoniumchlorid enthält.

Synergistische Biozidzusammensetzung
mit 2-Methylisothiazolin-3-on

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff.

Biozide Mittel werden in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen oder Algen. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen 4-Isothiazolin-3-one (die auch als 3-Isothiazolone bezeichnet werden) einzusetzen, da sich unter diesen sehr wirksame biozide Verbindungen befinden. [17]

20 Eine dieser Verbindungen ist 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on. Sie weist zwar eine gute biozide Wirkung auf, hat aber bei ihrer praktischen Handhabung verschiedene Nachteile. Beispielsweise löst die Verbindung bei Personen, die damit umgehen, häufig Allergien aus. Auch bestehen in manchen Ländern gesetzliche Beschränkungen für den AOX-Wert von Industrieabwässern, d. h. es darf im Wasser eine bestimmte Konzentration von an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Chlor-, Brom- und Iodverbindungen nicht überschritten werden. Dies verhindert dann den Einsatz von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on im gewünschten Umfang. Ferner ist die Stabilität dieser Verbindung unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei hohen pH-Werten oder in Anwesenheit von Nucleophilen oder Reduktionsmitteln, nicht ausreichend.

35 Ein weiteres bekanntes Isothiazolin-3-on mit biozider Wirkung ist 2-Methylisothiazolin-3-on. Die Verbindung vermeidet zwar

verschiedene Nachteile von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, beispielsweise das hohe Allergierisiko, hat aber eine wesentlich geringere biozide Wirkung. Ein einfacher Austausch von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on durch 2-Methylisothiazolin-
5 3-on ist daher nicht möglich.

Es ist auch schon bekannt, Kombinationen aus verschiedenen Isothiazolin-3-onen oder Kombinationen aus mindestens einem Isothiazolin-3-on und anderen Verbindungen zu benutzen.
10 Beispielsweise ist in der EP 0676140 A1 eine synergistische biozide Zusammensetzung beschrieben, die 2-Methyl-isothiazolin-3-on (2-Methyl-3-isothiazolon) und 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on (2-n-Octyl-3-isothiazolon) enthält.
15 Aus der US 5328926 sind synergistische Biozidzusammensetzungen bekannt, die Kombinationen aus 1,2-Benz-isothiazolin-3-on (BIT) und einer Iodpropargylverbindung (Iodpropinylverbindung) sind. Als eine solche Verbindung ist beispielsweise 3-Iodpropargyl-N-butylcarbamat genannt.
20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Biozidzusammensetzung anzugeben, die weitgehend frei von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on ist, das heißt, worin das Gewichtsverhältnis von MIT zu 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on mindestens 100:1 beträgt. Außerdem sollen die Komponenten der Biozidzusammensetzung synergistisch zusammenwirken, so daß sie bei ihrem gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können als bei ihrer Einzelverwendung. So sollen der Mensch und die Umwelt weniger belastet sowie die Kosten der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt werden.
25
30

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammensetzung der eingangs genannten Art, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff Formaldehyd (HCHO) oder einen Formaldehyd-Depotstoff, 2-Brom-

2-nitro-1,3-propandiol (Bronopol, BNP), Polyhexamethylenbiguanid (PMG), o-Phenylphenol (OPP), ein Pyrithion, vorzugsweise Zinkpyrithion (ZnPy), Natriumpyrithion (NaPy), Kupferpyrithion (CuPy) und Eisenpyrithion (FePy), N-Butyl-
5 1,2-benzisothiazolin-3-on (BBIT), N-Hydroxymethyl-1,2-benzisothiazolin-3-on (HMBIT) und/oder ein Benzalkoniumchlorid, vorzugsweise Dimethylbenzylalkoniumchlorid (BAC) enthält. Diese weiteren bioziden Wirkstoffe können jeweils einzeln oder in einer Kombination aus mindestens zwei von
10 ihnen neben dem MIT in der Biozidzusammensetzung vorliegen.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß die Kombination aus MIT und einem der vorgenannten weiteren bioziden Wirkstoffe
15 synergistisch wirkt und deshalb mit einer geringeren Gesamtkonzentration der bioziden Komponenten einsetzbar ist.

Ferner hat die Biozidzusammensetzung der Erfindung den Vorteil, daß sie bisher in der Praxis benutzte, aber mit
20 Nachteilen bezüglich Gesundheit und Umwelt behaftete Wirkstoffe, z. B. das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, ersetzen kann. Außerdem kann die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung bei Bedarf nur mit Wasser als günstigem Medium hergestellt werden. Auch ermöglicht es die Erfindung, durch
25 den Zusatz weiterer Wirkstoffe, die Zusammensetzung speziellen Zielen anzupassen, beispielsweise im Sinne einer erhöhten bioziden Wirkung, eines verbesserten Langzeitschutzes der von Mikroorganismen befallenen Stoffe, einer verbesserten Verträglichkeit mit den zu schützenden Stoffen
30 oder eines verbesserten toxikologischen oder ökotoxikologischen Verhaltens.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das MIT und den vorgenannten weiteren bioziden Wirkstoff normalerweise im Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 10:1.

In der Biodizidzusammensetzung liegen das MIT und der vorgenannte weitere biozide Wirkstoff in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,1 bis 100 Gew.%, insbesondere von 1 bis 50 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 20 Gew.%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, vor.

Es ist zweckmäßig, die Biozide der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.

Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein Alkohol, wie ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol und Isopropanol, ein Ester, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z.B. Butyldiglykolacetat oder 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen.

Als unpolare flüssige Medien dienen z. B. Aromaten, vorzugsweise Xylol, Toluol und Alkylbenzole, sowie Paraffine, unpolare Ester, wie Phthalate und Fettsäureester, epoxidierte Fettsäuren und deren Derivate sowie Siliconöle.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren und einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann neben MIT und den vorgenannten weiteren bioziden Wirkstoffen noch einen oder mehrere zusätzliche biozide Wirkstoffe enthalten, die in

Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzlichen bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben.

- 5 Benzylalkohol
 2,4-Dichlorbenzylalkohol
 2-Phenoxyethanol
 2-Phenoxyethanolhemiformal
 Phenylethylalkohol
10 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan
 Dimethyloldimethylhydantoin
 Glyoxal
 Glutardialdehyd
 Sorbinsäure
15 Benzoësäure
 Salicylsäure
 p-Hydroxybenzoësäureester
 Chloracetamid
 N-Methylolchloracetamid
20 Phenole, wie p-Chlor-m-kresol
 N-Methylolharnstoff,
 N,N'-Dimethylolharnstoff
 Benzylformal
 4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin
25 1,3,5-Hexahydrotriazinderivate
 Quartäre Ammoniumverbindungen, wie
 N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid und
 Di-n-decyldimethylammoniumchlord
 Cetylpyridiniumchlorid
30 Diguanidin
 Chlorhexidin
 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan
 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd
 Ethylenglykolhemiformal
35 Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze
 Dichlorophen

2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid
3-Iod-2-propinyl-N-butyloxycarbamat
Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamat
2-n-Octylisothiazolin-3-on
5 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on
4,5-Tetrahydro-2-methylisothiazolin-3-on
2,2'-Dithiodibenzoesäuredi-N-methylamid
2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol
C-Formale, wie
10 2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol
Methylenbisthiocyanat
Umsetzungsprodukte von Allantoin mit Formaldehyd

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann daneben noch
15 andere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf
dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind
dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstel-
lung und Stabilisierung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergier-
hilfsmittel, färbende Stoffe sowie Stabilisatoren gegen
20 Verfärbungen, z. B. Komplexbildner, und gegen Wirkstoffabbau.

Das MIT ist eine bekannte Verbindung und kann beispielsweise
gemäß der US 5466818 hergestellt werden. Das dabei erhaltene
Reaktionsprodukt lässt sich z.B. durch Säulenchromatographie
25 reinigen.

HCHO ist bekanntlich im Handel ohne weiteres erhältlich.

Das BNP ist im Handel erhältlich, beispielsweise von der
30 Firma BASF AG unter dem Handelsnamen "Myacide® AS".

Das PMG ist von der Firma Avecia unter dem Handelsnamen
"Vantocil IB" erhältlich.

35 Das OPP ist von der Firma Bayer unter dem Handelsnamen
"Preventol O extra" erhältlich.

Pyrithione sind von der Firma Arch Chemicals erhältlich, beispielsweise das ZnPy unter dem Handelsnamen "Zinc-Omadine" und das NaPy unter dem Handelsnamen "Natrium-Omadine". Das CuPy und das FePy sind nach bekannten Verfahren durch Umsetzen von NaPy mit Kupfer- bzw. Eisensalzen zugänglich.

Das BBIT ist von der Firma Avecia unter dem Handelsnamen "Vanquish 100" erhältlich.

10

Das HMBIT kann durch Kristallisation aus einem Reaktionsgemisch aus Formaldehyd und BIT gewonnen werden.

15

Das BAC ist von der Firma Thor GmbH unter dem Handelsnamen "BAC 50" erhältlich.

20

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlammungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlenschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

25

In diesen zu konservierenden Stoffen werden die Biozide im allgemeinen in einer Gesamtkonzentration im Bereich von 1 bis 30 100.000 ppm, vorzugsweise von 10 bis 10.000 ppm, bezogen auf den gesamten zu konservierenden Stoff, eingesetzt.

35

Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der gegebenenfalls übrigen Komponenten der

Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

5

Beispiel 1

10 Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus MIT und HCHO in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

15 Dazu wurden wäßrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen an MIT und HCHO hergestellt, und es wurde die Wirkung dieser Gemische auf Pseudomonas aeruginosa geprüft.

20 Die wäßrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine handelsübliche Müller-Hinton-Bouillon. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

25 In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzentrationen von MIT und HCHO angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").

30 Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz von MIT allein ein MHK-Wert von 60 ppm und beim Einsatz von HCHO allein ein MHK-Wert von 100 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus MIT und HCHO deutlich niedriger, das heißt, 35 MIT und HCHO wirken in ihrer Kombination synergistisch.

Tabelle I

MHK-Werte von MIT + HCHO bezüglich Pseudomonas aeruginosa
bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

5 Konzen- tration MIT (ppm)	Konzentration HCHO (ppm)									
	250	200	150	125	100	75	50	25	0	
10 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
15 30	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
20	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
15 15	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
10 10	-	-	-	-	-	-	-	+	+	
0 20 0	-	-	-	-	-	+	+	+	+	

20

Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II berechneten Werte des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex erfolgt nach der 25 Methode von F. C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Synergieindex SI} = Q_a/Q_A + Q_b/Q_B.$$

30

Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte Biozid- system haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

35

Q_a = Konzentration von MIT Biozidgemisch aus MIT und HCHO

Q_A = Konzentration von MIT als einziges Biozid

Q_b = Konzentration von HCHO im Biozidgemisch aus MIT und HCHO

5 Q_B = Konzentration von HCHO als einziges Biozid

Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition 10 der Wirkung der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

Tabelle II

Berechnung des Synergieindex von MIT + HCHO
 bezüglich Pseudomonas aeruginosa
 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

10	MHK bei		Gesamt-konzen-tration MIT + HCHO	Konzentration		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Syner-gie-index
	MIT-Konzen-tration	HCHO-Konzen-tration		MIT	HCHO			
	Q _a (ppm)	Q _b ppm)		Q _a + Q _b (ppm)	(Gew-%)			
15	0	100	MIT/HCHO-Gemisches, bei einem Gemisch aus 16,7 Gew.% MIT und 83,3 Gew.% HCHO liegt.	100	0,0	100,0	0,00	1,00
	10	75		85	11,8	88,2	0,17	0,75
	10	50		60	16,7	83,3	0,17	0,50
	15	50		65	23,1	76,9	0,25	0,50
	20	50		70	28,6	71,4	0,33	0,50
	30	25		55	54,5	45,5	0,50	0,25
	40	25		65	61,5	38,5	0,67	0,25
	60	0		60	100,0	0,0	1,00	0,00
20								1,00
25								0,92
30								0,67
35								0,75
40								0,83
45								0,75
50								0,92
55								1,00

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß der optimale Synergismus, das heißt der niedrigste Synergieindex (0,67) eines MIT/HCHO-Gemisches, bei einem Gemisch aus 16,7 Gew.% MIT und 83,3 Gew.% HCHO liegt.

Beispiel 2

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und BNP gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10⁶ Keime/ml.

Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von BNP allein 20 ppm.

10

Tabelle III

MHK-Werte von MIT + BNP bezüglich Pseudomonas aeruginosa
bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

15 Konzen- tration MIT (ppm)	Konzentration BNP (ppm)							
	50	40	30	20	15	10	5	0
20 60	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	+
20	-	-	-	-	-	-	-	+
25 15	-	-	-	-	-	-	-	+
10	-	-	-	-	-	-	+	+
5	-	-	-	-	-	+	+	+
0	-	-	-	-	+	+	+	+

30 Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BNP trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei Pseudomonas aeruginosa der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 75,0 Gew.% MIT und 25,0 Gew.% BNP.

35

Tabelle IV

Berechnung des Synergieindex von MIT + BNP
 bezüglich Pseudomonas aeruginosa
 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

10	MHK bei		Konzentration		Q_a/Q_A	Q_b/Q_B	Syner-
	MIT-Konzen-	BNP-Konzen-	MIT	BNP			gie-
	tration	tration	MIT + BNP	(Gew-%)	(Gew.%)		index
15	Q_a (ppm)	Q_b ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)				$Q_a/Q_A +$ Q_b/Q_B
20	0	20	20	0,0	100,0	0,00	1,00
	5	15	20	25,0	75,0	0,13	0,75
	10	10	20	50,0	50,0	0,25	0,50
	15	5	20	75,0	25,0	0,38	0,25
	20	5	25	80,0	20,0	0,50	0,25
	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00
							1,00

25

Beispiel 3

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus von MIT und PMG gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 48 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von PMG allein 30 ppm.

Tabelle V

5 MHK-Werte von MIT + PMG bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*
 bei einer Inkubationszeit von 48 h/25 °C

10 MIT (ppm)	Konzentration PMG (ppm)							
	100	75	50	40	30	20	10	0
50	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-
15 30	-	-	-	-	-	-	-	+
20	-	-	-	-	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	-	-	+
10	-	-	-	-	-	-	-	+
7,5	-	-	-	-	-	-	-	+
20 5	-	-	-	-	-	-	-	+
0	-	-	-	-	-	+	+	+

25 Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und PMG trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,46) bei einem Gemisch aus 33,3 Gew.% MIT und 66,7 Gew.% PMG.

Tabelle VI

Berechnung des Synergismus von MIT + PMG
bezüglich Pseudomonas aeruginosa
5 bei einer Inkubationszeit von 48 h/25 °C

10	MHK bei		Konzentration		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Syner- gie- index
	MIT- Konzen- tration	PMG- Konzen- tration	Gesamt- konzen- tration	MIT			
			MIT + PMG	(Gew-%)			
15	Q _a (ppm)	Q _b ppm)	Q _a + Q _b (ppm)	(Gew-%)	(Gew.%)		Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
20	0	30	30	0,0	100,0	0,00	1,00
	5	20	25	20,0	80,0	0,13	0,67
	5	10	15	33,3	66,7	0,13	0,33
	7,5	10	17,5	42,9	57,1	0,19	0,33
	10	10	20	50,0	50,0	0,25	0,33
	15	10	25	60,0	40,0	0,38	0,33
	20	10	30	66,7	33,3	0,50	0,33
25	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00
							1,00

Beispiel 4

30 Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und OPP gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

35 Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

40 Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim

Einsatz von MIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von OPP allein 750 ppm.

5

Tabelle VII

MHK-Werte von MIT + OPP bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*
bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

10

Konzen- tration MIT (ppm)	Konzentration OPP (ppm)										
	750	500	375	250	200	150	50	37,5	25	12,5	0
50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
25	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
20	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
15	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
12,5	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
10	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
7,5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2,5	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und OPP trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VIII. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,52) bei einem Gemisch aus 2,9 bis 4,8 Gew.% MIT und 97,1 bis 95,2 Gew.% OPP.

Tabelle VIII

Berechnung des Synergismus von MIT + OPP
bezüglich Pseudomonas aeruginosa
bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

5 10 15	MHK bei		Konzentration		Q_a/Q_A	Q_b/Q_B	Syner-
	MIT-Konzen-	OPP-Konzen-	Gesamt-konzen-	MIT	OPP	gie-	index
	tration	tration	tration	MIT + OPP	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
	Q_a (ppm)	Q_b (ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)	(Gew.-%)			$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	0	750	750	0,0	100,0	0,00	1,00
	2,5	500	502,5	0,5	99,5	0,06	0,67
	5	500	505	1,0	99,0	0,13	0,67
	7,5	375	382,5	2,0	98,0	0,19	0,50
	7,5	250	257,5	2,9	97,1	0,19	0,33
	10	200	210	4,8	95,2	0,25	0,27
	12,5	200	212,5	5,9	94,1	0,31	0,27
	15	150	165	9,1	90,0	0,38	0,20
	20	150	170	11,8	88,2	0,50	0,20
	25	150	175	14,3	85,7	0,63	0,20
	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00
							1,00

30

Beispiel 5

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und ZnPy gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von ZnPy allein über 100 ppm.

5

Tabelle IX

MHK-Werte von MIT + ZnPy bezüglich Pseudomonas aeruginosa
10 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

	Konzentration MIT (ppm)	Konzentration ZnPy (ppm)							
		100	75	50	40	30	20	10	0
15	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	80	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-
	40	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	+
	20	-	-	-	-	-	-	-	+
	15	-	-	-	-	-	-	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	+
25	0	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und ZnPy trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Dabei wurde für diese Berechnung im Fall des ZnPy ein MHK-Wert von 100 zugrunde gelegt. Hiernach lag bei Pseudomonas aeruginosa der niedrigste Synergieindex (0,35) bei einem Gemisch aus 50,0 Gew.% MIT und 50,0 Gew.% ZnPy.

Tabelle X

Berechnung des Synergismus von MIT + ZnPy
bezüglich Pseudomonas aeruginosa
bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

0	MHK bei		Gesamt-konzen-tration MIT + ZnPy	Konzentration		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Syner-gie-index
	MIT-Konzen-tration	ZnPy-Konzen-tration		MIT	ZnPy			
	Q _a (ppm)	Q _b ppm)		Q _a + Q _b (ppm)	(Gew-%)			
0	0	100	100	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
0	10	10	20	50,0	50,0	0,25	0,10	0,35
0	15	10	25	60,0	40,0	0,38	0,10	0,48
0	20	10	30	66,7	33,3	0,50	0,10	0,60
0	30	10	40	75,0	25,0	0,75	0,10	0,85
0	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 6

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und NaPy gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml.
Die Inkubationszeit war 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle XI sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 60 ppm und beim Einsatz von NaPy allein 200 ppm.

Tabelle XI

5 MHK-Werte von MIT + NaPy bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*
 bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

10 15 20	Konzen- tration MIT (ppm)	Konzentration NaPy (ppm)							
		300	200	150	100	75	50	25	0
	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	80	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-
	40	-	-	-	-	-	-	+	+
	30	-	-	-	-	-	-	+	+
	20	-	-	-	-	-	+	+	+
	15	-	-	-	-	-	+	+	+
	10	-	-	-	-	+	+	+	+
	0	-	-	+	+	+	+	+	+

25 Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und NaPy trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XII. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 16,7 Gew.% MIT und 83,3 Gew.% NaPy.

Tabelle XII

Berechnung des Synergismus von MIT + NaPy
bezüglich Pseudomonas aeruginosa
bei einer Inkubationszeit von 96 h/25 °C

MIT-Konzentration	NaPy-Konzentration	Gesamt-konzentration MIT + NaPy	Konzentration		Q_a/Q_A	Q_b/Q_B	Synergie-index
			MIT Q_a (ppm)	NaPy Q_b (ppm)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
0	200	200	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	150	160	6,3	93,8	0,17	0,75	0,92
10	100	110	9,1	90,9	0,17	0,50	0,67
15	75	90	16,7	83,3	0,25	0,38	0,63
20	75	95	21,1	78,9	0,33	0,38	0,71
30	50	80	37,5	62,5	0,50	0,25	0,75
40	50	90	44,4	55,6	0,67	0,25	0,92
50	0	60	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 7

0

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und BBIT gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

- 5 Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.
- 0 Aus der nachfolgenden Tabelle XIII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim

Einsatz von MIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von BBIT allein über 500 ppm.

5

Tabelle XIII

MHK-Werte von MIT + BBIT bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*
bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

10

Konzentration MIT (ppm)	Konzentration BBIT (ppm)							
	500	375	250	200	150	100	50	0
15	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	+
20	-	-	-	-	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	-	-	+
10	-	-	-	-	-	-	+	+
5	+	+	+	+	+	+	+	+
0	+	+	+	+	+	+	+	+

25

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BBIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XIV. Dabei wurde für diese Berechnung im Fall des BBIT ein MHK-Wert von 500 ppm zugrunde gelegt. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,45) bei einem Gemisch aus 9,1 Gew.% MIT und 90,9 Gew.% BBIT.

30

Tabelle XIV

Berechnung des Synergismus von MIT + BBIT
 bezüglich Pseudomonas aeruginosa
 bei einer Inkubationszeit von 72 h/25 °C

5 10 15	MHK bei		Gesamt-konzen-tration MIT + BBIT $Q_a + Q_b$ (ppm)	Konzentration		Q_a/Q_A	Q_b/Q_B	Syner-gie-index $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$
	MIT-Konzen-tration	BBIT-Konzen-tration		MIT	BBIT			
	Q_a (ppm)	Q_b ppm)		(Gew-%)	(Gew.%)			
20 25	0	500	500	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	10	100	110	9,1	90,9	0,25	0,20	0,45
	15	50	65	23,1	76,9	0,38	0,10	0,48
	20	50	70	28,6	71,4	0,50	0,10	0,60
	30	50	80	37,5	62,5	0,75	0,10	0,85
	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 8

30 Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und HMBIT gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

35 Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 48 h bei 30 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

40 Aus der nachfolgenden Tabelle XV sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert beim

Einsatz von MIT allein betrug 50 ppm und beim Einsatz von HMBIT allein 150 ppm.

5

Tabelle XV

MHK-Werte von MIT + HMBIT bezüglich *Pseudomonas aeruginosa*
bei einer Inkubationszeit von 48 h/30 °C

10

Konzen- tration MIT (ppm)	Konzentration HMBIT (ppm)							
	150	100	75	50	25	10	5	0
50	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	+	+
30	-	-	-	-	-	+	+	+
20	-	-	-	-	+	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+	+	+
10	-	-	+	+	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	+	+	+	+	+	+	+

15 Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und HMBIT trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XVI. Hiernach lag bei *Pseudomonas aeruginosa* der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 23,1 Gew.% MIT und 76,9 Gew.% HMBIT.

Tabelle XVI

Berechnung des Synergismus von MIT + HMBIT
 bezüglich Pseudomonas aeruginosa
 bei einer Inkubationszeit von 48 h/30 °C

5 10 15	MHK bei		Konzentration		Q_a/Q_A	Q_b/Q_B	Syner-
	MIT-Konzen-	HMBIT-Konzen-	Gesamt-konzen-	MIT	HMBIT	gie-	
	tration	tration	tration	MIT + HMBIT		index	
15	Q_a (ppm)	Q_b ppm)	$Q_a + Q_b$ (ppm)	(Gew-%)	(Gew.%)		$Q_a/Q_A +$ Q_b/Q_B
20	0	150	150	0,0	100,0	0,00	1,00
	5	100	105	4,8	95,2	0,10	0,67
20	15	75	90	16,7	83,3	0,30	0,50
	15	50	65	23,1	76,9	0,30	0,33
	20	50	70	28,6	71,4	0,40	0,33
	30	25	55	54,5	45,5	0,60	0,17
25	40	10	50	80,0	20,0	0,80	0,07
	50	0	50	100,0	0,0	1,00	0,87
							1,00

Beispiel 9

30

Ähnlich wie im Beispiel 1 wurde der Synergismus von MIT und BAC gegenüber dem Mikroorganismus Pseudomonas aeruginosa aufgezeigt.

35

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Müller-Hinton-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte betrug 10^6 Keime/ml. Die Inkubationszeit war 48 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

40

Aus der nachfolgenden Tabelle XVII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzung ersichtlich. Der MHK-Wert bei

Einsatz von MIT allein betrug 40 ppm und beim Einsatz von BAC allein 80 ppm.

5

Tabelle XVII

MHK-Werte von MIT + BAC bezüglich Pseudomonas aeruginosa
bei einer Inkubationszeit von 48 h/25 °C

10

Konzentration MIT (ppm)	Konzentration BAC (ppm)								
	100	80	60	50	40	30	20	10	0
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	+
20	-	-	-	-	-	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	-	-	+	+	+	+
5	-	-	-	-	-	+	+	+	+
0	-	-	+	+	+	+	+	+	+

25

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und BAC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XVIII. Hiernach lag bei Pseudomonas aeruginosa der niedrigste Synergieindex (0,63) sowohl bei einem Gemisch aus 11,1 Gew.% MIT und 88,9 Gew.% BAC als auch bei einem Gemisch aus 66,7 Gew.% MIT und 33,3 Gew.% BAC.

Tabelle XVIII

Berechnung des Synergismus von MIT + BAC
 bezüglich Pseudomonas aeruginosa
 bei einer Inkubationszeit von 48 h/25 °C

10

15	MHK bei		Konzentration		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Syner- gie- index
	MIT- Konzen- tration	BAC- Konzen- tration	Gesamt- konzen- tration	MIT			
	Q _a (ppm)	Q _b ppm)	MIT + BAC	BAC			
20	0	80	80	0,0	100,0	0,00	1,00
	5	60	65	7,7	92,3	0,13	0,75
	5	50	55	9,1	90,9	0,13	0,63
	5	40	45	11,1	88,9	0,13	0,50
25	10	40	50	20,0	80,0	0,25	0,50
	15	40	55	27,3	72,7	0,38	0,50
	20	30	50	40,0	60,0	0,50	0,38
	20	20	40	50,0	50,0	0,50	0,25
	20	10	30	66,7	33,3	0,50	0,13
30	30	10	40	75,0	25,0	0,75	0,13
	40	0	40	100,0	0,0	1,00	0,00

 $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$

Patentansprüche

5

1. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff Formaldehyd oder einen Formaldehyd-Depotstoff enthält.
- 15 2. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol enthält.
- 25 3. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff Polyhexamethylenbiguanid enthält.
- 30 4. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung

setzung als den weiteren bioziden Wirkstoff o-Phenylphenol enthält.

5. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff ein Pyrithion enthält.
- 10
- 15
6. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-on enthält.
- 20
- 25
7. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff N-Hydroxymethyl-1,2-benzisothiazolin-3-on enthält.
- 30
8. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff und mindestens einem weiteren bioziden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als den weiteren bioziden Wirkstoff ein Benzylalkoniumchlorid enthält.

9. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Benzylalkoniumchlorid das Dimethylbenzylalkoniumchlorid enthält.
- 5 10. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 2-Methylisothiazolin-3-on und den weiteren bioziden Wirkstoff im Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 enthält.
- 10 11. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 2-Methylisothiazolin-3-on und den weiteren bioziden Wirkstoff im Gewichtsverhältnis von 20:80 bis 80:20 enthält.
- 15 12. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 2-Methylisothiazolin-3-on in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 20 13. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie den weiteren bioziden Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 25 14. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 3-Methylisothiazolin-3-on und den weiteren bioziden Wirkstoff in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 100 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 30 15. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie das 3-Methylisothiazolin-3-on und den weiteren bioziden Wirkstoff in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 30 Gew.%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.

16. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein polares und/oder ein unpolares flüssiges Medium enthält.
- 5 17. Biozidzusammensetzung nach Ansprache 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ein polares flüssiges Medium Wasser, einen Alkohol, ein Glykol, einen Glykolether, einen Glykolester, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid, 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat oder ein Gemisch aus mindestens 10 zwei dieser Stoffe enthält.
18. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das polare flüssige Medium Wasser ist.
- 15 19. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen.
- 20 20. Gegen schädliche Mikroorganismen konserviertes Stoffgemisch oder Material, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
 PCT/EP 01/05939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/80 // (A01N43/80, 47:44, 43:40, 35:08, 35:02, 33:02, 31:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 464 850 A (VOO LIANN ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) column 3, line 45 -column 4, line 53; examples 1-4 ---	1,10-20
P, X	US 6 114 366 A (MAROSKI JOHN GERALD ET AL) 5 September 2000 (2000-09-05) column 2, line 13-26 column 3, line 49 -column 4, line 28; example 1 ---	1,10-20 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2001

Date of mailing of the international search report

08/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In 1st Application No
PCT/EP 01/05939

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200107 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2001-061027 XP002178206 & WO 00 67578 A (SOMAR CORP), 16 November 2000 (2000-11-16) abstract ---	2,10-20
X	US 4 732 905 A (DONOFRIO DEBORAH K ET AL) 22 March 1988 (1988-03-22) column 3, line 17 -column 4, line 26; tables I,II ---	2,10-20
X	EP 0 398 795 A (KATAYAMA CHEMICAL WORKS CO) 22 November 1990 (1990-11-22) page 3, line 3-33 page 4, line 24,40; example 1 ---	2,10-20
X	WO 00 28823 A (CHOI KI SEUNG ;KIM JIN MAN (KR); PARK JEONG HO (KR); CHO MYUNG HO) 25 May 2000 (2000-05-25) page 4, line 6-20 page 5, line 22 -page 6, line 23 ---	3,10-20
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199921 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 1999-248389 XP002178207 & JP 11 071210 A (SANAI SEKIYU KK), 16 March 1999 (1999-03-16) abstract ---	1,3, 10-20
E	WO 01 62081 A (KUGLER MARTIN ;BAYER AG (DE); WACHTLER PETER (DE)) 30 August 2001 (2001-08-30) page 1, line 5-7 page 2, line 25; example 3 ---	4,10-20
X	EP 0 513 637 A (GERMO SPA) 19 November 1992 (1992-11-19) page 2, line 14-43; examples I-V ---	1,3,4, 8-20
X	EP 0 694 258 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 31 January 1996 (1996-01-31) page 2, line 27-29,44,45 page 3, column 21-25; example 1 ---	5,10-20
X	WO 99 08530 A (BAUM RUEDIGER ;WUNDER THOMAS (DE); ANTONI ZIMMERMANN DAGMAR (DE);) 25 February 1999 (1999-02-25) page 3, line 5-20 page 4, line 11 -page 7, line 16; examples 1-20 ---	6,7, 10-20
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/05939

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 01562 A (HOLE TRISTAN ; WOOD IAN (GB); WOOLARD TREVOR (GB)) 25 January 1996 (1996-01-25) page 4, paragraph 2 -page 5, paragraph 3; claim 5; examples 1-7 -----	8-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int	l Application No
PCT/EP 01/05939	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5464850	A	07-11-1995	NONE		
US 6114366	A	05-09-2000	NONE		
WO 0067578	A	16-11-2000	JP 2000319113 A		21-11-2000
			AU 5651299 A		21-11-2000
US 4732905	A	22-03-1988	CA 1303485 A		16-06-1992
EP 0398795	A	22-11-1990	CA 2016958 A,C		17-11-1990
			DE 69026138 D		02-05-1996
			DE 69026138 T		01-08-1996
			JP 2943816 B		30-08-1999
			JP 4009305 A		14-01-1992
			KR 143416 B		15-07-1998
			US 5591759 A		07-01-1997
WO 0028823	A	25-05-2000	AU 1186700 A		05-06-2000
			EP 1133231 A		19-09-2001
JP 11071210	A	16-03-1999	NONE		
WO 0162081	A	30-08-2001	DE 10008507 A		30-08-2001
EP 0513637	A	19-11-1992	IT 1247918 B		05-01-1995
EP 0694258	A	31-01-1996	DE 4422374 A		04-01-1996
			AT 205048 T		15-09-2001
			JP 2885666 B		26-04-1999
			JP 8099909 A		16-04-1996
			US 6013527 A		11-01-2000
WO 9908530	A	25-02-1999	EP 0900525 A		10-03-1999
			AU 731655 B		05-04-2001
			AU 9345398 A		08-03-1999
			BR 9811955 A		15-08-2000
			CN 1267192 T		20-09-2000
			EP 1005271 A		07-06-2000
			HU 0003297 A		29-01-2001
			NO 20000749 A		18-04-2000
			PL 338711 A		20-11-2000
			TR 200000437 T		21-08-2000
WO 9601562	A	25-01-1996	AU 2895095 A		09-02-1996
			EP 0769907 A		02-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inl. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05939

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N43/80 // (A01N43/80, 47:44, 43:40, 35:08, 35:02, 33:02, 31:08)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 464 850 A (VOO LIANN ET AL) 7. November 1995 (1995-11-07) Spalte 3, Zeile 45 -Spalte 4, Zeile 53; Beispiele 1-4 ---	1,10-20
P,X	US 6 114 366 A (MAROSKI JOHN GERALD ET AL) 5. September 2000 (2000-09-05) Spalte 2, Zeile 13-26 Spalte 3, Zeile 49 -Spalte 4, Zeile 28; Beispiel 1 ---	1,10-20 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Z" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

24. September 2001

08/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05939	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200107 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2001-061027 XP002178206 & WO 00 67578 A (SOMAR CORP), 16. November 2000 (2000-11-16) Zusammenfassung ---	2,10-20
X	US 4 732 905 A (DONOFRIO DEBORAH K ET AL) 22. März 1988 (1988-03-22) Spalte 3, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 26; Tabellen I,II ---	2,10-20
X	EP 0 398 795 A (KATAYAMA CHEMICAL WORKS CO) 22. November 1990 (1990-11-22) Seite 3, Zeile 3-33 Seite 4, Zeile 24,40; Beispiel 1 ---	2,10-20
X	WO 00 28823 A (CHOI KI SEUNG ;KIM JIN MAN (KR); PARK JEONG HO (KR); CHO MYUNG HO) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Seite 4, Zeile 6-20 Seite 5, Zeile 22 -Seite 6, Zeile 23 ---	3,10-20
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199921 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 1999-248389 XP002178207 & JP 11 071210 A (SANAI SEKIYU KK), 16. März 1999 (1999-03-16) Zusammenfassung ---	1,3, 10-20
E	WO 01 62081 A (KUGLER MARTIN ;BAYER AG (DE); WACHTLER PETER (DE)) 30. August 2001 (2001-08-30) Seite 1, Zeile 5-7 Seite 2, Zeile 25; Beispiel 3 ---	4,10-20
X	EP 0 513 637 A (GERMO SPA) 19. November 1992 (1992-11-19) Seite 2, Zeile 14-43; Beispiele I-V ---	1,3,4, 8-20
X	EP 0 694 258 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 31. Januar 1996 (1996-01-31) Seite 2, Zeile 27-29,44,45 Seite 3, Spalte 21-25; Beispiel 1 ---	5,10-20
X	WO 99 08530 A (BAUM RUEDIGER ;WUNDER THOMAS (DE); ANTONI ZIMMERMANN DAGMAR (DE);) 25. Februar 1999 (1999-02-25) Seite 3, Zeile 5-20 Seite 4, Zeile 11 -Seite 7, Zeile 16; Beispiele 1-20 ---	6,7, 10-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05939

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 01562 A (HOLE TRISTAN ; WOOD IAN (GB); WOOLARD TREVOR (GB)) 25. Januar 1996 (1996-01-25) Seite 4, Absatz 2 -Seite 5, Absatz 3; Anspruch 5; Beispiele 1-7 -----	8-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intl	Ies Aktenzeichen
	PCT/EP 01/05939

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5464850	A	07-11-1995	KEINE		
US 6114366	A	05-09-2000	KEINE		
WO 0067578	A	16-11-2000	JP 2000319113 A AU 5651299 A	21-11-2000 21-11-2000	
US 4732905	A	22-03-1988	CA 1303485 A	16-06-1992	
EP 0398795	A	22-11-1990	CA 2016958 A,C DE 69026138 D DE 69026138 T JP 2943816 B JP 4009305 A KR 143416 B US 5591759 A	17-11-1990 02-05-1996 01-08-1996 30-08-1999 14-01-1992 15-07-1998 07-01-1997	
WO 0028823	A	25-05-2000	AU 1186700 A EP 1133231 A	05-06-2000 19-09-2001	
JP 11071210	A	16-03-1999	KEINE		
WO 0162081	A	30-08-2001	DE 10008507 A	30-08-2001	
EP 0513637	A	19-11-1992	IT 1247918 B	05-01-1995	
EP 0694258	A	31-01-1996	DE 4422374 A AT 205048 T JP 2885666 B JP 8099909 A US 6013527 A	04-01-1996 15-09-2001 26-04-1999 16-04-1996 11-01-2000	
WO 9908530	A	25-02-1999	EP 0900525 A AU 731655 B AU 9345398 A BR 9811955 A CN 1267192 T EP 1005271 A HU 0003297 A NO 20000749 A PL 338711 A TR 200000437 T	10-03-1999 05-04-2001 08-03-1999 15-08-2000 20-09-2000 07-06-2000 29-01-2001 18-04-2000 20-11-2000 21-08-2000	
WO 9601562	A	25-01-1996	AU 2895095 A EP 0769907 A	09-02-1996 02-05-1997	